

(54) VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

- (11) 55-62950 (A) (43) 12.5.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-137186 (22) 6.11.1978
 (71) KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO K.K. (72) HIDEKI HOSOI(1)
 (51) Int. Cl. C08L27/06//C08L27/06,C08L33/04

PURPOSE: To prepare a vinyl chloride resin composition which can be easily released from a hot metal surface, by compounding a vinyl chloride resin with a specific copolymer.

CONSTITUTION: A vinyl chloride resin composition composed of (A) 100 parts by weight of a vinyl chloride resin (mixture) consisting of (a) 100~50wt% of a vinyl chloride resin which may have ≤ 20 wt% of a monovinylidene compound as a comonomer, and (b) 0~50wt% of other thermoplastic resins, and (B) 0.1~10 parts by weight of a copolymer having a molecular weight of 10,000~300,000, and obtained by the copolymerization of (c) 99.9~20wt% of an alkyl acrylate free of oxygen atom other than the ester bond, (d) 10~0.1wt% of a (meth)acrylate having an oxygen atom other than the ester bond, and (e) 0~79.9wt% of other copolymerizable vinyl monomer.

(54) POLYVINYL ALCOHOL FILM RESISTANT TO BOILING WATER, AND ITS PREPARATION

- (11) 55-62952 (A) (43) 12.5.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-135227 (22) 2.11.1978
 (71) KURARAY K.K. (72) MASAKI OKAZAKI(1)
 (51) Int. Cl. C08L29/04,C08J5/18,C08J7/08//C08L29/04,C08L63/00

PURPOSE: To prepare the title film having improved hot-water resistance, and useful as a food packaging film, by adding an insolubilizer such as ethylene glycol diglycidyl ether, to an aqueous solution of polyvinyl alcohol, extruding the solution to a film, and heat-treating the film.

CONSTITUTION: An aqueous solution containing 5~70% of polyvinyl alcohol having a saponification degree of \geq about 80mol% and a polymerization degree of about 300~3,000, is added with 5~50wt% pref. 10~30wt%, based on the polyvinyl alcohol, of an insolubilizer. The solution is extruded to a film, and heat-treated at 120~220°C to obtain the objective hot-water-resistant film. The insolubilizer is, e.g. a compound obtained by adding a polyamide condensation product such as polyamide-polyamine-1-halogen-2-3-epoxypropane and 1-halogen-2-3-epoxypropane, or a compound having an oxirane ring such as ethylene glycol diglycidyl ether.

BEST AVAILABLE COPY

(54) ACRYLONITRILE POLYMER COMPOSITION

- (11) 55-62953 (A) (43) 12.5.1980 (19) JP
 (21) Appl. No. 53-136913 (22) 7.11.1978
 (71) MITSUBISHI RAYON K.K. (72) HIROSHI IWATA(2)
 (51) Int. Cl. C08L33/20,C08L1/12//D01F6/40

PURPOSE: To prepare a acrylonitrile polymer composition having excellent homogeneity and physical properties suitable as a raw material of fiber, by mixing cellulose acetate, an acrylonitrile polymer and an A-B-type block copolymer.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by mixing (a) 10~70wt% of cellulose acetate having a degree of acetylation of 45~62.5%, (b) 30~90wt% of an acrylonitrile polymer containing ≥ 40 wt% of acrylonitrile, and (c) 0.5~10wt% of an A-B-type block copolymer wherein the polymer segment A contains at least one functional group selected from OH, amino, amide, and carboxyl, and the polymer segment B is composed mainly of acrylonitrile polymer, using (d) a solvent, e.g. an organic solvent such as dimethyl formamide and dimethyl acetamide, or a concentrated aqueous solution of an inorganic compound such as a rhodanide and ZnCl_2 .

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—62950

⑤ Int. Cl.³
C 08 L 27/06
// (C 08 L 27/06
33/04)

識別記号

庁内整理番号
7019—4 J

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 塩化ビニル系樹脂組成物

⑯ 発明者 松葉邦美

高砂市高砂町沖浜町 3—4—38

⑰ 特 願 昭53—137186

⑰ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

⑱ 出 願 昭53(1978)11月6日

大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4
号

⑲ 発 明 者 細井英機

⑳ 代 理 人 弁理士 浅野真一

高砂市高砂町沖浜町 3—5—22

明 細 書

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (I) 塩化ビニル系樹脂 100～50 重量%
と他の熱可塑性樹脂 50～0 重量%か
らなる塩化ビニル系樹脂又は塩化ビニ
ル系樹脂混合物 100 重量部と、

(II) エステル結合以外には酸素原子を有
しないアルキルアクリレート 99.9～
20 重量%とエステル結合の他に酸素
原子を有するアクリレート及び又はメ
タクリレート 0.1～10 重量%と、共
重合可能な他のビニルモノマー 0～79.9
重量%からなる共重合体 0.1～10 重
量部

とからなる塩化ビニル系樹脂組成物。

2. エステル結合の他に酸素原子を有するア
クリレートがヒドロキシアクリレートである特
許請求の範囲外 1 項記載の塩化ビニル系樹脂

組成物。

3. エステル結合の他に酸素原子を有するア
クリレートがアルコキシアクリレートである特
許請求の範囲外 1 項記載の塩化ビニル系樹脂
組成物。

4. エステル結合の他に酸素原子を有するア
クリレートがエポキシ基含有アクリレートであ
る特許請求の範囲外 1 項記載の塩化ビニル系
樹脂組成物。

5. エステル結合の他に酸素原子を有するメ
タクリレートがヒドロキシメタクリレートであ
る特許請求の範囲外 1 項記載の塩化ビニル系
樹脂組成物。

6. エステル結合の他に酸素原子を有するメ
タクリレートがアルコキシメタクリレートであ
る特許請求の範囲外 1 項記載の塩化ビニル系
樹脂組成物。

7. エステル結合の他に酸素原子を有するメ
タクリレートがエポキシ基含有メタクリレート
である特許請求の範囲外 1 項記載の塩化ビニ

ル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、加工性の良好な、特に高温金属面とのハクリ性良好な塩化ビニル系樹脂組成物、詳しくは、アルキルアクリレート、共重合可能な他ビニルモノマー、エステル結合の他に酸素原子を有するアクリレート及び又はメタクリレートからなる混合物の共重合体と、塩化ビニル系樹脂又は塩化ビニル系樹脂混合物からなる新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

塩化ビニル系重合体はその物理的性質、経済性及び利用性のすぐれたポリマーであるが、種々の意味で加工性が悪いという欠点がある。即ち溶融粘度が高く、流動性が悪く、かつ熱分解し易いため成形加工領域が狭いばかりでなく、高温加工において装置の金属表面に固着する傾向を生じる。しかし塩化ビニル系重合体の有用性は、加工に先立つて種々の変性剤を物理的に混合する事によつて増大することができる。こ

- 3 -

合体を加える方法（特公昭29-5246）、メチルメタクリレートを主成分とする共重合体を加える方法（特公昭40-5311）、スチレンとアルキルアクリレート共重合体を加える方法（特公昭37-18864）がある。これらは何れも塩化ビニル系重合体のゲル化速度を早め、高温での引張強度が増大するなどの2次加工性が改善されるが、成形機金属面への粘着性を低下させる効果は全く認められない。

本発明は、上記の問題点を解決したもので、

- (I) 塩化ビニル系樹脂100～50重量%と他の熱可塑性樹脂50～0重量%からなる塩化ビニル系樹脂又は塩化ビニル系樹脂混合物100重量部と、
- (II) 99.9～20重量%のエステル結合以外には酸素原子を有しないアルキルアクリレート、79.9～0重量%の共重合可能な他ビニルモノマー、10～0.1重量%のエステル結合の他に酸素原子を有するアクリレート及び又はメタクリレートからなる混合物の

- 5 -

特開昭55-62950(2)

これらの変性剤は滑剤、安定剤、着色剤、充填剤、顔料、架橋剤、粘着剤、可塑剤、加工助剤、衝撃変性剤及び熱変形温度改良剤のような物質を含む。

本発明は加工助剤として作用する樹脂変性剤を含有する塩化ビニル系重合体に関するものであり、本発明の変性剤はポリ塩化ビニル系重合体に加えられるとき、ポリマーの加工において、特にカレンダーリング、押出、ロールの際に実質的な改良が行われる。特に本発明の変性剤がポリ塩化ビニルに加えられる時、高温で優れたロールよりのはがれを付与し、且つ「プレートアウト」に抵抗性を与える。また押出においては長時間の押出を可能とする。

塩化ビニル系重合体の成形加工性の向上を目的として、従来から塩化ビニル系重合体と相溶性を有する共重合体のいくつか加工助剤として検討されてきた。即ち、メタクリル酸メチルとスチレンの共重合体を加える方法（特公昭32-4140）、スチレンとアクリロニトリル共重

- 4 -

共重合体10～0.1重量部

とからなる塩化ビニル系樹脂組成物である。

本発明は金属面からのハクリ性等の滑性の長期持続性に極めて優れた特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。以下本発明を詳細に説明する。

本発明における上記(I)成分にいうところの塩化ビニル系樹脂は、少なくとも80重量%以上塩化ビニルである単独重合体及び又は共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルが含まれる。この塩化ビニル共重合体には酢酸ビニル、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート等のモノビニリデン化合物20重量%以下が共重合されていてもよい。また、(I)成分における他の熱可塑性樹脂は、MBS樹脂、ABS樹脂、AS樹脂等の塩化ビニル系樹脂と混合できる通常の熱可塑性樹脂すべてを含む。

本発明の共重合体(II)成分の使用量は0.1～10重量部で、好ましくは0.5～8.0重量部である。0.1重量部未満では効果が発現できず、

- 6 -

又10重量部をこえると塩化ビニル系樹脂本来の特徴を失ってくる。上記〔II〕成分について詳しく説明する。

本発明の〔II〕成分の特徴は、主としてエステル結合以外に酸素原子を有しないアルキルアクリレート、エステル結合の他に酸素原子を有する少量のアクリレート及び又はメタクリレートからなる混合物を重合して得られる共重合体であることにある。アルキルアクリレートと芳香族ビニルの共重合体、アルキルアクリレートとメチルメタクリレートの共重合体とポリ塩化ビニルのブレンド物は公知であるが、アルキルアクリレートとエステル結合の他に酸素原子を有する少量のアクリレート及び又はメタクリレートからなる共重合体が塩化ビニル系樹脂組成物の高温金属面とのハクリ性を飛躍的に向上させることは全く示唆されていない新規な事実である。

本発明の〔II〕成分は、必要に応じてターシャリードデシルメルカプタン等の一般的に用いら

- 7 -

温金属面からの優れたハクリ効果を発現するための必須条件であり、この範囲以下又は以上では、ハクリ効果はあまり期待できない。

本発明の目的に於て、エステル結合以外に酸素原子を有するアクリレート、メタクリレートの最も好ましい量は0.2～3.0重量%である。本発明〔II〕成分のエステル結合以外に酸素原子を有しないアルキルアクリレートとしては2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート等のアルキル基の炭素数3～8のものが好ましい。

本発明の共重合体〔II〕成分に於ける他ビニルモノマーとしては、アルキルアクリレートと共重合可能な、メチルメタアクリレート等のアルキルメタアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル、アクリロニトリル等が例示され、これらは単独又は2種以上が同時に用いられ、好ましくはスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニルを用いる。

本発明の〔II〕成分の重合は、KPS等の熱分解型開始剤、又はレッドックス系開始剤等を用いて、

- 9 -

れる連鎖移動剤を含むことができる。好ましい連鎖移動剤の量は0.5～3重量%であり、〔II〕成分の分子量をおおよそ10,000～300,000とすることが好ましい。

エステル結合の他に酸素原子を有するアクリレート、メタクリレートとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート等のヒドロキシメタクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート等のアルコキシアクリレート、メトキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート等のアルコキシメタアクリレート、グリシジルアクリレート等のエポキシ基含有アクリレート、グリシジルメタアクリレート等のエポキシ基含有メタアクリレート等が例示される。これらは単独あるいは2種以上を混合して用いることができる。これらは0.1～10重量%含まれることが好ましい。

- 8 -

- 10 -

通常の乳化重合法によつて容易に行われる。又、本発明の〔II〕成分の重合に於てその乾燥後のパウダー特性を自由に調整するため、〔II〕成分ポリマー存在下で塩化ビニル系重合体と相溶性のよい硬いポリマーを与えるメチルメタアクリレート、塩化ビニル、スチレン等のエチレン性不飽和モノマーを更に添加、重合したもの、又〔II〕成分ポリマーの重合に際してポリメチルメタアクリレートやポリ塩化ビニルの存在下に〔II〕成分ポリマーの重合を行つたものも本発明の実施態様の一つである。〔II〕成分ポリマーと塩化ビニル系重合体に相溶性のよい硬いポリマーラテックスを各々ラテックス状態でブレンドしてもよい。

以下実施例にて本発明を詳細に説明する。なお、%ないし部は重量%ないし重量部を示す。

実施例1

攪拌機及び冷却器付きの反応容器に蒸留水200部、ジオクチルスルフォコハク酸エステルソーダ1.0部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリ

- 10 -

ウム 0.01 部、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.005 部、ソジウムホルムアルデヒドソルフアイト 1.0 部が装入される。次いで容器内を窒素で置換した後攪拌下、反応容器を 60℃ に昇温し、ブチルアクリレート 89 部、スチレン 59 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.0 部及びターシャリドデシルノルカブタン 1.0 部の混合物を 6 時間にかき混ぜて添加し、添加終了後、更に 2 時間にかき混ぜ攪拌し、重合を終了した。得られたエマルジョンは冷却後、塩化カルシウムを用いて塩析し、乾燥して試料 (A) を合成した。

実施例 2

実施例 1 で得られた重合体 (A) と表 1 に示し、同様な方法によりつくられた他のポリマーは次の方法に従ってポリ塩化ビニルとブレンドされ、高圧ロール面からのハクリ性評価を受けた。

ポリ塩化ビニル 100 部、表 1 に示した試料 1 部、糊系安定剤 2 部及び滑剤 1.0 部の混合物を 190℃ 6 インチロールを用い混練し、10 分後のロール表面からのハクリ性を比較した。評

-11-

価は通常の 10 点法とし、10 をハクリ特性最高、1 を最小としてある。即ち、10 に近いほどハクリ性が良好なことを示す。

表 1

試料	重合前混合物の組成 (部)								ロールハクリ性
	(1) St	(2) EA	(3) BA	(4) 2EHA	(5) MMA	(6) AN	(7) TDM	(8) 2HEA	
実施例	(A)	59	89				1.0	1.0	10
	(B)	59	89				0.2	1.0	9
	(C)	59	89				0	1.0	7
比較例	(D)	59	89				1.0	0	4
	(E)	59	89				0	0	1
	(F)	59	20				1.0	2.0	4
実施例	(G)		98				1.0	1.0	10
	(H)	59		89			1.0	1.0	10
	(I)	59	89				1.0	1.0	9
	(J)	49		89	10		1.0	1.0	9
	(K)	49		89		10	1.0	1.0	9
	(L)		69		29		1.0	1.0	8
比較例	(M)	88	10				1.0	1.0	2
	(N)	69			29		1.0	1.0	1
	(O)	44	10		44		1.0	1.0	1

-12-

注：(1) スチレン (2) エチルアクリレート (3) ブチルアクリレート (4) 2-エチルヘキシルアクリレート (5) メチルメタクリレート (6) アクリロニトリル (7) 1-デシルメルカブタン (8) 2-ヒドロキシエチルアクリレート

実施例 3

2-ヒドロキシエチルアクリレート 1.0 部を、表 2 に示すモノマーに置きかえた以外は実施例 1 に従って得た重合体をポリ塩化ビニルとブレンドし、ロールハクリ性の評価を行った。

表 2

	モノマー種類	量 (部)	ロールハクリ性
実施例	(A) 2-ヒドロキシエチルアクリレート	1.0	10
	(B) エトキシエチルアクリレート	1.0	10
	(C) グリシジルメタクリレート	1.0	10
	(D) 2-ヒドロキシエチルアクリレート	0.8	8
	(E) 2-ヒドロキシエチルアクリレート	3.0	9

-13-

実施例	(A)	グリシジルメタクリレート	0.5	10
	(B)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	0.5	10
	(C)	グリシジルアクリレート	1.0	10
	(D)	エトキシエチルメタクリレート	1.0	10
比較例	(E)	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1.0	10
	(F)		0	4

実施例 4

実施例 1 で得られた重合体 (A) は、次の表 3 に示した組成割合にブレンドされ、高圧ロール面からのハクリ性評価を行った。

表 3

試料	塩化ビニル系樹脂混合物 (部)			重合体 (A) (部)	糊系安定剤	滑剤	ロールハクリ性
	ポリ塩化ビニル	後塩素化塩ビ	AS 樹脂				
実施例	(a) 100			1.0	1.0	1.0	10
	(b) 100			1.0	1.0	1.0	10
	(c) 70		30	1.0	1.0	1.0	8
比較例	(d) 100			0	1.0	1.0	1
	(e) 100			0	1.0	1.0	1
	(f) 70		30	0	1.0	1.0	1

-14-

註：(a)(c)(d)(f)は、190℃でロールハクリ試験を行つた。

(b)(e)は、205℃でロールハクリ試験を行つた。

特許出願人 鋳淵化学工業株式会社

代理人 弁護士 浅野 真一